

POLYAMIDE-BASED RESIN COMPOSITION

Publication number: JP11181277

Publication date: 1999-07-06

Inventor: HOSOKAWA TERUO; NAKAMURA JUNICHI

Applicant: SHOWA DENKO KK

Classification:

- international: C08K3/34; C08L77/00; C08K3/00; C08L77/00; (IPC1-7): C08L77/00; C08K3/34; C08L23/08; C08L51/06; C08L77/00; C08L23/08; C08L23/26; C08L77/00

- european:

Application number: JP19970348128 19971217

Priority number(s): JP19970348128 19971217

Report a data error here

Abstract of JP11181277

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyamide-based resin composition excellent in dimensional stability when absorbing water. **SOLUTION:** This polyamide-based resin composition comprises 100 pts.wt. of a resin component comprising 60-98 wt.% of (A) a polyamide resin and 40-2 wt.% of (B) a polyolefin-based copolymer containing an unsaturated dicarboxylic anhydride as a copolymerizing component and/or (C) a polyolefin modified by a grafted unsaturated dicarboxylic anhydride, and 0.5-30 pts.wt. of (D) a swellable silicic acid salt compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181277

(43) 公開日 平成11年(1999) 7 月 6 日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

C 0 8 L 77/00

C 0 8 L 77/00

C 0 8 K 3/34

C 0 8 K 3/34

// (C 0 8 L 77/00

23: 08

51: 06)

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-348128

(22) 出願日 平成 9 年(1997)12月17日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門 1 丁目13番 9 号

(72) 発明者 細川 輝夫

神奈川県川崎市川崎区千鳥町 3 番 2 号 昭

和電工株式会社川崎樹脂研究所内

(72) 発明者 中村 純一

神奈川県川崎市川崎区千鳥町 3 番 2 号 昭

和電工株式会社川崎樹脂研究所内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 ポリアミド系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 吸水時の寸法安定性に優れるポリアミド系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリアミド樹脂 60～98重量%と、(B) 共重合成分として不飽和ジカルボン酸無水物を含有するポリオレフィン系共重合体及び/または

(C) 不飽和ジカルボン酸無水物をグラフトした変性ポリオレフィン 40～2重量%からなる樹脂分 100重量部並びに (D) 膨潤性珪酸塩化合物 0.5～30重量部からなるポリアミド系樹脂組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリアミド樹脂 60～98重量%と、(B) 共重成分として不飽和ジカルボン酸無水物を含有するポリオレフィン系共重合体及び／または

(C) 不飽和ジカルボン酸無水物をグラフトした変性ポリオレフィン40～2重量%からなる樹脂分 100重量部並びに(D) 膨潤性珪酸塩化合物0.5～30重量部からなるポリアミド系樹脂組成物。

【請求項2】 膨潤性珪酸塩化合物が膨潤性珪酸塩にテトラアルキルアンモニウムカチオンを挿入してなる親油性化合物である請求項1記載のポリアミド系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、吸水時の寸法安定性に優れたポリアミド系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリアミド樹脂は、耐熱性および機械的強度に優れたエンジニアリングプラスチックとして、各種工業用部品等広い分野に用いられている。しかし、ポリアミド樹脂は吸水性を有するため吸水による強度の低下や成形品の寸法が変化するという欠点がある。これを改良するため、吸水性の小さいポリオレフィン系樹脂を添加する方法、あるいはガラス繊維、無機フィラー等を添加する方法などが提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前者の方法では吸水による寸法変化を抑えるためには多量のポリオレフィン系樹脂が必要であり、そのために強度、剛性などの低下が避けられないという問題がある。また、後者の方法は耐衝撃性、成形品外観及び流動性の低下を招き実用的に好ましくない問題がある。本発明は、かかる状況に鑑みてなされたものであり、機械的強度及び成形性にあまり影響を与えず吸水時の寸法安定性に優れたポリアミド系樹脂を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、ポリオレフィン系樹脂と特定の珪酸塩化合物を併用することにより少量の添加で寸法安定性が大きく改善されることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は(A) ポリアミド樹脂 60～98重量%と、(B) 共重成分として不飽和ジカルボン酸無水物を含有するポリオレフィン系共重合体及び／または(C) 不飽和ジカルボン酸無水物をグラフトした変性ポリオレフィン40～2重量%からなる樹脂分 100重量部並びに(D) 膨潤性珪酸塩化合物 0.5～30重量部からなるポリアミド系樹脂組成物を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明における(A) ポリアミド

樹脂としては特に制限されるものではなく種々のポリアミドを使用することができる。代表例としては、(1) 脂肪族ラクタムの開環重合により得られるもの、(2) 脂肪族ジアミンと脂肪族ジカルボン酸の重縮合により得られるもの、(3) アミノ酸の重縮合によるものがあげられる。前記(1)の例としてはポリアミド6、ポリアミド12、前記(2)の例としてはポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミドMXD6、前記(3)の例としてはポリアミド11が挙げられる。

【0006】本発明における(B) ポリオレフィン系共重合体はエチレン、プロピレンなどのオレフィンと不飽和ジカルボン酸無水物との共重合体であり、これに第三成分を添加したものであってもよい。不飽和ジカルボン酸無水物の例としては無水マレイン酸、無水フマル酸等が挙げられる。また、第三成分としては不飽和カルボン酸エステルが挙げられ、具体例としてはアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル等の不飽和カルボン酸のアルキルエステルが挙げられる。前記不飽和ジカルボン酸無水物の共重合割合としては通常0.5～5重量%であり、好ましくは1.0～4重量%である。また、第三成分の共重合割合は多くとも20重量%、好ましくは15重量%以下である。

【0007】また、本発明における(C) 変性ポリオレフィンはエチレンあるいはプロピレンの単独もしくは共重合体を上記不飽和ジカルボン酸無水物をグラフト重合して得られるものである。不飽和ジカルボン酸無水物のグラフト量は0.01～5重量%が好ましく、さらに好適には0.05～4重量%である。グラフト方法は公知の方法、例えば、有機過酸化物の存在下で押出機による熔融混練する方法を用いることができる。

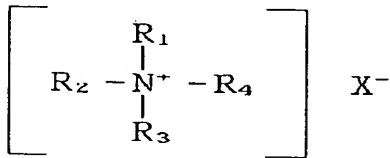
【0008】上記(A)～(C)成分を合計した樹脂分に占める(A)成分の組成割合は60～98重量%であり、65～95重量%が好ましく、さらに65～90重量%が好適である。(A)成分の組成割合が60重量%未満では成形加工性が低下する。一方、98重量%を超えると吸水時の寸法変化が大きくなり好ましくない。

【0009】さらに、本発明における(D) 膨潤性珪酸塩化合物としては膨潤性珪酸塩にテトラアルキルアンモニウムカチオンを挿入して得られる親油性層間化合物が用いられる。好適に用いられる膨潤性珪酸塩としてはX線回折法により測定される底面間距離d(001)が7～15Åであり、陽イオン交換容量が25～250ミリ当量/100gである膨潤性粘土鉱物が挙げられる。膨潤性粘土鉱物は珪酸マグネシウムまたは珪酸アルミニウムから構成される層状フィロ珪酸鉱物であり、具体例としてはモンモリロナイト、サボナイト、バイデライト、ヘクトライト、ノントロナイト、スティブンスサイト等のスメクタイト系粘土鉱物；トリオクタヘドラルバーミキュライト、ジオクタヘドラルバーミキュライト等のバー

ミキュライト類；マスコバイト、フィロゴバイト、パイオタイト、レピドライト、パラゴナイト、テトラシリシクマイカ等のマイカ類が挙げられる。また、タルクにフッ素処理を行って膨潤性マイカに合成した化合物、水熱合成によって上記の構造になったものでもよい。本発明に用いる膨潤性珪酸塩は上記陽イオン交換容量が50～200ミリ当量/100gのものが好ましい。陽イオン交換容量の測定方法としては、例えばカラム浸透法（「粘土ハンドブック」第567～577頁参照、技報堂出版）というあるいはメチレンブルー吸着法（日本ベントナイト工業会標準試験法 JBAS-107-91）等が挙げられる。

【0010】テトラアルキルアンモニウムカチオンは、下記一般式で示される正電荷有機化合物である。

【化1】



（式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 は炭素数が1以上であって、かつ、少なくともその中の1つが主鎖長で炭素数4～30であるアルキル基を、 X はハロゲン元素を表す）

また、上記 R_1 、 R_2 、 R_3 、及び R_4 は末端に官能基を有するものであってもよい。官能基としては例えば、カルボン酸、水酸基、アミノ基などが挙げられる。これらの官能基を末端に有するテトラアルキルアンモニウム化合物としては、 N -アルキルアミノカルボン酸、 N -アルキルアミノアルコール、 N -アルキルアミン等が挙げられる。また、上記式中の X としては塩素が好ましい。

【0011】 N -アルキルアミノカルボン酸の具体例としては、 N - n ドデシル N 、 N ジメチル4-アミノブチルカルボン酸、 N - n ドデシル N 、 N ジメチル6-アミノヘキシルカルボン酸、 N - n ドデシル N 、 N ジメチル8-アミノオクチルカルボン酸、 N - n ドデシル N 、 N ジメチル10-アミノデシルカルボン酸、 N - n ドデシル N 、 N ジメチル12-アミノラウリルカルボン酸、 N - n ドデシル N 、 N ジメチル14-アミノテトラデシルカルボン酸、 N - n ドデシル N 、 N ジメチル16-アミノヘキサデシルカルボン酸、 N - n ドデシル N 、 N ジメチル18-アミノオクタデシルカルボン酸、 N - n ドデシル N 、 N ジメチル20-アミノエイコシルカルボン酸等が挙げられる。

【0012】 N -アルキルアミノアルコールの具体例としては、 N - n ドデシル N 、 N ジメチル4-アミノブタノール、 N - n ドデシル N 、 N ジメチル6-アミノヘキサノール、 N - n ドデシル N 、 N ジメチル8-アミノオクタノール、 N - n ドデシル N 、 N ジメチル10-アミ

ノデカノール、 N - n ドデシル N 、 N ジメチル12-アミノラウリルノール、 N - n ドデシル N 、 N ジメチル14-アミノデカンノール、 N - n ドデシル N 、 N ジメチル16-アミノヘキサデカノール、 N - n ドデシル N 、 N ジメチル18-アミノオクテデカノール、 N - n ドデシル N 、 N ジメチル20-アミノエイコサノール等が挙げられる。

【0013】 N -アルキルアミンの具体例としては、4-アミノブチル N - n ドデシル N 、 N ジメチルアンモニウム、6-アミノヘキシル N - n ドデシル N 、 N ジメチルアンモニウム、8-アミノオクチル N - n ドデシル N 、 N ジメチルアンモニウム、10-アミノデシル N - n ドデシル N 、 N ジメチルアンモニウム、12-アミノラウリル N - n ドデシル N 、 N ジメチルアンモニウム、14-アミノテトラデシル N - n ドデシル N 、 N ジメチルアンモニウム、16-アミノヘキサデシル N - n ドデシル N 、 N ジメチルアンモニウム、18-アミノオクタデシル N - n ドデシル N 、 N ジメチルアンモニウム、20-アミノエイコシル N - n ドデシル N 、 N ジメチルアンモニウム等が挙げられる。

【0014】本発明における親油性層間化合物としては、膨潤性層状珪酸塩に上記有機カチオンを挿入させることにより膨潤化と共にイオン交換反応させて親油化処理して得られる。親油化処理としては具体的には膨潤性珪酸塩の粉末を水あるいはアルコール等で十分溶媒和させた後、上記有機カチオンを加え、攪拌し、膨潤性層状珪酸塩の層間に存在している金属カチオンを有機カチオンに置換させる。その後、未置換の有機カチオンを洗浄し、濾過、乾燥する。有機カチオンの置換量は、熱天秤（TGA）による重量減から換算して求められる。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。なお、陽イオン交換容量はメチレンブルー吸着法で測定した。寸法変化は沸騰水中で10時間煮沸後のMD及びTD方向の寸法変化の平均値を%で表した。曲げ弾性率はASTM D790に準拠し温度23℃で測定した。アイゾット衝撃強度はASTM D256に準拠し温度23℃、ノッチ付きで測定した。また、ポリアミド樹脂として、相対粘度（98重量%硫酸中の1重量%ポリマー溶液を温度25℃で測定）が2.7であるポリアミド66（以下「PA-1」という）及び相対粘度が2.7であるポリアミド6（以下「PA-2」という）を用いた。ポリオレフィン系共重合体としてエチレン-ブチルアクリレート-無水マレイン酸三元共重合体（ブチルアクリレート含有量：12重量%、無水マレイン酸含有量：1.5重量%）（以下「PO-1」という）、変性ポリオレフィンとして無水マレイン酸（0.2重量%）グラフトポリプロピレン（以下「PO-2」という）を用いた。

【0016】膨潤性珪酸塩化合物は下記の方法で調整し

たものを用いた。ヘクトライト（イオン交換容量：200ミリ当量／100g）300gを予め水1リットルに温度60℃で膨潤させた後、ジヘキサデシルジメチルアンモニウムクロリド1g当量を水100mlに溶解したものを滴下した。沈殿物を洗浄、濾過、乾燥し層間化合物（以下「層間物-1」という）を得た。得られた層間物-1をX線回折で測定した結果、d（001）は36Åであり、熱天秤法で測定した有機カチオン置換量は80ミリ当量／100gであった。テトラシリシクマイカ（イオン交換容量：150ミリ当量／100g）300gを予め水1リットルに温度60℃で膨潤させた後、N-*n*-ドデシルN,Nジエタノールアンモニウムクロリド1g当量を水100mlに溶解したものを滴下した。沈殿物を洗浄、濾過、乾燥し層間化合物（以下「層*

*間物-2」という）を得た。得られた層間物-2のd（001）は18Åであり、有機カチオン置換量は82ミリ当量／100gであった。

〔0017〕実施例1～7、比較例1～4

表1に種類および配合量を示されている各成分をドライブレンドした。得られた各混合物を同方向2軸押出機を用いて温度280℃で溶融混練しペレットにした。得られた各ペレットを、射出成形機を用いて平板（大きさ：100×100×2mm）を成形した。得られた結果を表1に示す。なお、比較例2及び4ではペレットに成形不可能であった。

〔0018〕

〔表1〕

	(A) 成分		(B) 及び (C) 成分		(D) 成分		寸法変化 (%)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	アイゾット 衝撃強度 (kg·cm/cm)
	種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)	種類	配合量 (重量部)			
実施例1	PA-1	75	PO-1	25	層間物-1	2	0.45	22500	8
" 2	"	"	"	"	"	5	0.32	30000	4
" 3	"	"	"	"	"	10	0.24	40500	3
" 4	"	"	"	"	"	20	0.15	56500	2
" 5	"	90	"	10	"	5	0.55	39700	3
" 6	PA-2	75	"	25	"	5	0.51	30500	4
" 7	PA-1	"	PO-2	"	層間物-2	5	0.33	40500	3
比較例1	PA-1	75	PO-1	25	-	-	0.72	15600	18
" 2	"	"	"	"	層間物-1	40	-	-	-
" 3	"	100	-	-	"	5	0.71	46900	2
" 4	"	50	PO-1	50	"	5	-	-	-

〔0019〕

※水時の寸法安定性に優れるので各種工業用部品として有用である。

〔発明の効果〕本発明のポリアミド系樹脂組成物は、吸

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

識別記号

F I

(C 08 L 77/00

23:08

23:26)